

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146038
 (43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.CI. C08J 3/20
 B29B 7/46
 B29B 7/86
 C08L 23/10
 // B29K 21:00
 B29K 23:00

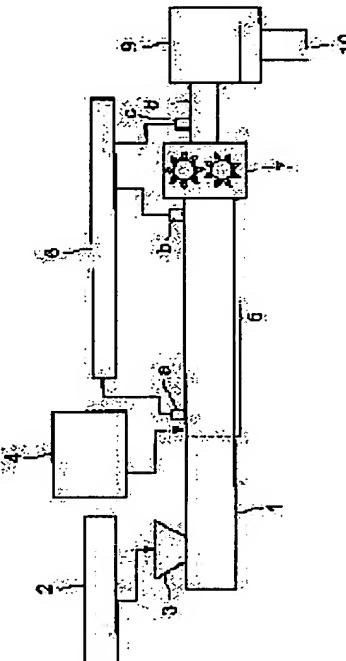
(21)Application number : 2000-343061 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
 (22)Date of filing : 10.11.2000 (72)Inventor : NAKAYAMA KOICHI
 YANO KAZUNORI

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polypropylene-based resin composition consisting of a polypropylene-based resin and a thermoplastic elastomer obtained by copolymerizing propylene with another α -olefin, having less fisheyes and capable of giving a good product appearance on its molding.

SOLUTION: This method for producing the polypropylene-based resin composition is provided by melting and kneading a mixture containing 50–95 wt.% polypropylene-based resin and 5–50 wt.% olefin-based thermoplastic elastomer obtained by copolymerizing propylene with another α -olefin (provided that, the total of both as 100 wt.%) in the presence of a super critical fluid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146038

(P2002-146038A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 J 3/20
B 29 B 7/46
7/86
C 08 L 23/10
// B 29 K 21:00

識別記号
CES

F I
C 08 J 3/20
B 29 B 7/46
7/86
C 08 L 23/10
B 29 K 21:00

テ-マコ-ト^{*}(参考)
C E S Z 4 F 0 7 0
4 F 2 0 1
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-343061(P2000-343061)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

(72)発明者 中山 耕一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者 矢野 一憲

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

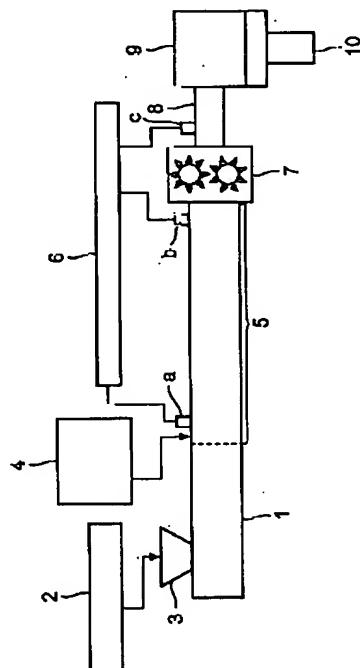
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリプロピレン系樹脂と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなる熱可塑性エラストマーとからなる、フィッシュアイの少ない、成形時に良好な製品外観を与えることができるポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法の提供。

【解決手段】 ポリプロピレン系樹脂50~95重量%と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなるオレフィン系熱可塑性エラストマー5~50重量%(但し、両者の合計を100重量%とする)とを含む混合物を超臨界流体の存在下で溶融混練する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン系樹脂50～95重量%と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなるオレフィン系熱可塑性エラストマー5～50重量%（但し、両者の合計を100重量%とする）とを含む混合物を超臨界流体の存在下で溶融混練することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 超臨界流体が、二酸化炭素又は窒素である請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 溶融混練を二軸押出機を用いて行う請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 ポリプロピレン系樹脂がプロピレンの単独重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 オレフィン系熱可塑性エラストマーがプロピレンとエチレンとの共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 オレフィン系熱可塑性エラストマー中のエチレンとプロピレンの組成比率（モル／モル）が、エチレン／プロピレン=30/70～95/5の範囲にある請求項5に記載のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなる熱可塑性エラストマーとからなるポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法に関する。詳しくは、ポリプロピレン系樹脂と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなる熱可塑性エラストマーとからなる、フィッシュアイの少ない、成形時に良好な製品外観を与えることができるポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0001】

【従来の技術】ポリプロピレン系樹脂は、透明性や耐薬品性に優れており、従来より包装容器を始め、種々の成形品に広く用いられている。しかしながら、ポリプロピレン系樹脂からなる成形品は衝撃を受けた時に破損しやすいため、これに耐衝撃性能を付与するため、 α -オレフィン類を共重合させたポリオレフィン系の熱可塑性エラストマー成分をポリプロピレン系樹脂に分散させて衝撃強度を向上させるという材料設計が行われている。

【0002】このエラストマー成分は、個別に調製されたポリプロピレン系樹脂に、成形前の配合や混練、造粒工程でブレンドされる場合もあり、また多段重合等により、前段の重合でポリプロピレン系樹脂を重合系内に生成させ、次段の重合により他の α -オレフィンとの共重合によってエラストマー成分を生成させる方法で、重合時に製造される場合もある。一般に、後者の方法が、生

成するエラストマー成分がポリプロピレン樹脂中に微細分散されやすいため、耐衝撃性の向上効果が高くなるとして、好んで用いられている。

【0003】この多段重合法によってオレフィン系のエラストマー成分を重合する際、重合反応が不均一となって、局部的に重合が進行してしまうことがあり、このような時は衝撃強度、外観、引張伸度、塗装性等の製品特性を著しく悪化させる原因となる未溶融粒子である「フィッシュアイ」が生成する場合がある。このような「フィッシュアイ」の生成防止のために、例えば特開昭58-49716号公報においては分級装置をプロセス中に組み込むことが、また特開昭61-69821号公報においてはアルコール類を失活剤として添加することが、それぞれ提案されている。

【0004】しかしながら、近年の触媒開発技術の進歩により触媒の活性が飛躍的に上昇した結果、従来の分級装置だけではフィッシュアイの制御が不十分となり、また失活剤を使用すると以後の重合反応における触媒の活性も著しく減殺されるようになってしまい、生産性の観点からはあまり有効な手段であるとは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の欠点を解決し、成形時に行われる溶融混練工程で効果的にフィッシュアイを除くことにより、重合時の生産性に悪影響を及ぼすことなく、良好な品質の成形品を得ることができるポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するため種々検討を加えたところ、これらの混合物を溶融混練する際に、特定の条件で行うことにより良好な結果が得られることを見出し、本発明を完成了。即ち、本発明の要旨は、ポリプロピレン系樹脂50～95重量%と、プロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなるオレフィン系熱可塑性エラストマー5～50重量%（但し、両者の合計を100重量%とする）とを含む混合物を超臨界流体の存在下で溶融混練することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、に存している。

【0007】本発明の他の要旨は、用いる超臨界流体が、二酸化炭素又は窒素である上記のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、及び溶融混練を二軸押出機を用いて行う上記のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、にも存している。本発明の別の要旨は、用いるポリプロピレン系樹脂がプロピレンの単独重合体である上述のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、オレフィン系熱可塑性エラストマーがプロピレンとエチレンとの共重合体である上述のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、及び該オレフィン系熱可塑性エラストマー中のエチレンとプロピレンの組成比率（モル／モル）が、エチ

レン／プロピレン=30／70～95／5の範囲にある前記のポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法、にも存している。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその原材料、混練機器、得られる組成物の各項に分けて詳細に説明する。

(1) 原材料

本発明方法に用いる主な原材料は、ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

【0009】これらは、前述の通り個別に製造されたものを混合して用いても、また重合過程において逐次的に製造された混合物を用いても構わない。本発明に用いることができるポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンの単独重合体又はプロピレンを主体とするプロピレンと他の共重合性单量体との共重合体であって、常温でのヤング率が高く、ゴム状弾性を示さないものである。また、共重合体の場合は、プロピレンの含有量が、80モル%以上のものが好ましく、90%以上のものが更に好ましい。

【0010】本発明に用いるポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体が最も好ましい。また本発明に用いることができるプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合してなるオレフィン系熱可塑性エラストマーの成分である、 α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、スチレン等の任意の α -オレフィンを用いる事ができるが、好ましいのはエチレン、1-ブテン等の炭素原子数が2又は4～10の α -オレフィンであり、中でも炭素原子数2のエチレンが好ましい。

【0011】これらの共重合成分の組成比率は、用いる α -オレフィンの炭素原子数と最終製品に求められる耐衝撃性その他の物性に応じて適宜定めればよいが、エチレンを共重合成分として用いる場合は、エチレンとプロピレンの組成比率(モル／モル)が、エチレン／プロピレン=30／70～95／5の範囲にあるのが、ポリプロピレン系樹脂との相溶性や耐衝撃性の向上効果等の点で好ましい。

【0012】上記の通り、ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーは、個別に製造されたものを混合して用いてもよいが、多段重合等により、前段の重合でポリプロピレン系樹脂を重合系内に生成させ、次段の重合により他の α -オレフィンとの共重合によってエラストマー成分を生成させるという、重合により製造したものを用いるのが、好ましい。

【0013】重合によりポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーとの混合物を製造する際に用いる重合触媒としては、バナジウム型や、三塩化チタンと有機アルミニウムを組み合わせたチーグラー・ナッタ触媒及びこれを担体に担持させた担持型触媒、メタロセン触媒等、任意の触媒を使用する事が出来るが、生産

性の観点から、重合活性の高いものを用いるのが好ましい。

【0014】また重合方法も生産性が高い連続重合法を用いるのが好ましく、スラリー重合、バルク重合、気相重合等の任意の方法により重合することができる。この重合時において、前述の分級装置やアルコール類を重合失活剤として用いて、生産性を損なわない範囲においてフィッシュアイの発生を防止してもよい。本発明において用いるポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーとの混合割合としては、ポリプロピレン系樹脂50～95重量%、オレフィン系熱可塑性エラストマー5～50重量%とから構成されるものである。エラストマーの混合割合が50重量%を超えると、ポリプロピレン系樹脂が本来有していた、剛性や耐熱性等の物性が著しく低下し、一方エラストマーの混合割合が5重量%未満では、耐衝撃性等の物性改良効果が十分に得られなくなり、好ましくない。

【0015】また、本発明方法により得られるポリプロピレン系樹脂組成物のメルトフローレートとしては、0.5～200g/10min(230℃、荷重21.18N/JIS-K-7210に準拠)であるのが好ましい。メルトフローレートが0.5g/10min未満では、得られた組成物を射出成形法により成形する際の流動性が不十分となり、一方、200g/10minを超えて高い場合は、溶融粘度が低すぎて、オレフィン系熱可塑性エラストマー成分中に含まれる未溶融粒子を微細分散させるのに必要な剪断力が十分得られず、いずれも好ましくない。またポリプロピレン系樹脂成分とオレフィン系熱可塑性エラストマー成分の分子量の比は、Mw(ポリプロピレン系樹脂)/Mw(エラストマー)=1/20～1/1、好ましくは1/10から1/2の範囲にあるのが、耐衝撃性の改良効果の点から好適である。(但しMwは重量平均分子量を意味する。)

【0016】本発明において用いる超臨界流体は、超臨界状態への相転移が可能な物質であれば特に制限なく使用することができるが、物質そのものの安全性や、超臨界条件の制御性等の点から、二酸化炭素又は窒素を用いるのが好ましい。この超臨界流体は、加圧及び加温を同時に用い超臨界流体発生装置により、圧力と温度を臨界圧力及び臨界温度以上とすることにより生成される。

【0017】本発明においては、溶融混練をこの超臨界流体の存在下に行うが、超臨界流体の使用量は、混練される溶融樹脂及びエラストマーへの超臨界流体の飽和溶解量に応じて調節すればよい。例えば、超臨界流体として二酸化炭素を用いる場合は、溶融樹脂及びエラストマーに対して0.1～1.1重量%、好ましくは1～1.0重量%、特に好ましくは2～8重量%を用いるのが好適である。

【0018】なお、本発明方法においては、原材料として上記のポリプロピレン系樹脂、オレフィン系熱可塑性

エラストマー、及び超臨界流体以外に、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、他の任意成分を目的に応じて加えて混練を行ってもよい。この様な任意成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、熱安定化剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、導電剤、分散剤、印刷性付与剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、発泡剤、加工助剤、中和剤、重金属不活性化剤、造核剤、防壊剤等を挙げることができる。

(2) 混練機器

本発明方法において混練を行うための機器は超臨界流体を扱うことができる限り、特に限定はされないが、混練条件選択の幅、超臨界流体取り扱いの容易性、及び生産性の点から、二軸押出機を用いるのが好ましい。

【0019】この二軸押出機のスクリューの回転方向や噛み合い率、スクリュー長さ、スクリュー径は、混練する樹脂や混練条件に応じて任意のものを使用できる。この押出機のスクリューは、溶融混練性能の観点から、ニーディングディスク、ローター等の混練エレメントが配置されていることが好ましい。超臨界流体を押出機内に供給し、その状態のまま混練を行うため、押出機の系内には使用する超臨界物質の臨界圧力、臨界温度以上に維持することが必要である。このため、押出機は、その先端に歯車式ポンプを取り付け、歯車式ポンプの吸入部の樹脂圧力を制御したり、昇圧能力の高い逆ネジスクリューを超臨界混練先端部に配置して、スクリュー回転による昇圧を利用して超臨界混練部を臨界圧力以上とする等の配慮を加えたものを使用するのがよい。

【0020】超臨界流体の存在下で、本発明方法により溶融混練を行った後は、減圧又は冷却することにより、超臨界物質は超臨界状態から解放される。この際、気化したガスを排出するために、押出機のシリンダに脱揮孔を設けて減圧ポンプで吸引する等の方法を用いてよい。また、本発明方法は、樹脂及びエラストマー成分を超臨界流体に溶解させた状態で混練するため、系内の溶融物の粘度が低下して押出機の混練トルクが低減され、消費電力が少なくなり、省エネルギー効果も得ることができる。

(3) 得られる組成物

本発明方法に従って混練して得られるポリプロピレン系樹脂組成物は、エラストマーの局所的重合によってフィッシュアイの原因となる未溶融粒子が生成した場合も、これが混練により微細分散されており、衝撃強度、外観、引張伸度、塗装性等に優れた、品質良好な成形品を与えることができるポリプロピレン系樹脂組成物となる。

【0021】本発明の方法により、エラストマーの局所的重合によって生成した未溶融粒子が微細分散される理由は明確ではないが、以下の理由によるものであると推定される。即ち、超臨界流体は溶融した樹脂等に接触するとこれらに容易に溶解するという特性を有するが、そ

の溶解性は流体及び樹脂等の種類によって異なる。本発明の系では、超臨界流体の溶解性は、一般にポリプロピレンよりもオレフィン系エラストマーの方が高いので、溶融粘度の低下の度合いはオレフィン系エラストマーの方が大きく、従って通常の溶融混練に比べて、ポリプロピレン系樹脂との溶融粘度の差が小さくなつて、両者の混合がより均一に行いややすくなる。このためマトリックスであるポリプロピレン系樹脂中のオレフィン系エラストマーの微細分散が達成されることになる。その結果として、オレフィン系エラストマー中に存在する、フィッシュアイの原因となる未溶融粒子も微細に分散されて、成形品としたときも目立たないようになるものと考えられる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、実施例により限定されるものではない。

(実施例1) 多段重合器を用いて、第1段にてプロピレンの単独重合を、第2段にてエチレン-プロピレン共重合(エチレン/プロピレン=50/50(モル比))をMg担持触媒を用いて行い、プロピレン単独重合体:エチレン-プロピレン共重合体=73:27(重量%)の、プロピレン単独重合体とエチレン-プロピレン共重合体エラストマーとの混合物を得た。

【0023】この混合物を酸化防止剤とともに、図1に示す装置構成の溶融混練装置の押出機(日本製鋼所社製TEX30同方向回転二軸押出機)のホッパーから投入し、スクリュー回転数200 rpm、押出量15 kg/hの条件で、超臨界状態の二酸化炭素を用いて溶融混練を行った。この際、押出機系内を臨界圧力以上に昇圧するために押出機先端に歯車式ポンプを取り付け、超臨界流体の注入部からギヤポンプ(歯車式ポンプ)吸入部までの樹脂圧力が臨界圧力以上となるように、歯車式ポンプの回転数を自動制御した。

【0024】超臨界状態の二酸化炭素は、超臨界発生装置により超臨界化して元圧20 MPaにて、途中に流量調節弁を取り付けた加温配管を介して、押出機内に注入した。注入量は全樹脂成分量に対して3重量%となるように流量調節弁により制御した。溶融混練により得られたポリプロピレン系樹脂組成物は、粉碎の上、Tダイ成形機にて厚さ30 μmのフィルムに成形し、このフィルム中(250 cm²)に見られる、直径50ミクロン以上の凝集物の個数を測定してフィッシュアイの評価を行った。

【0025】フィルム中のフィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1にまとめて示す。

(実施例2) 超臨界流体の注入量を全樹脂成分量に対して6重量%となるようにしたこと以外は、実施例1と同様の方法により溶融混練を行つた。

【0026】得られたポリプロピレン系樹脂組成物のフ

フィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1に示す。
 (実施例3) 押出機のスクリュー回転数を400 rpmとしたこと以外は、実施例1と同様の方法により溶融混練を行った。

【0027】得られたポリプロピレン系樹脂組成物のフィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1に示す。
 (実施例4) 超臨界流体の注入量を全樹脂成分量に対して6重量%となるようにしたこと以外は、実施例3と同様の方法により溶融混練を行った。

【0028】得られたポリプロピレン系樹脂組成物のフィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1に示す。

(比較例1) 超臨界流体を注入しないで混練を行ったこと以外は、実施例1と同様にして溶融混練を行った。

【0029】得られたポリプロピレン系樹脂組成物のフィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1に示す。

(比較例2) 超臨界流体を注入しないで混練を行ったこと以外は、実施例3と同様にして溶融混練を行った。

【0030】得られたポリプロピレン系樹脂組成物のフィッシュアイ個数と押出機の消費電力量を表1に示す。

【0031】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
押出量	15	15	15	15	15	15
回転数	200	200	400	400	200	400
SCF量	3.4	6.1	3.3	6.1	0	0
樹脂圧a	7.6	8.2	7.8	7.6	7.0	6.3
樹脂圧b	12.5	11.8	11.2	9.5	12.3	12.6
消費電力	3.96	3.85	7.96	7.34	4.17	8.14
FE個数	846	803	412	391	890	434

(注) 押出量：単位 kg/h

回転数：スクリュー回転数、単位 rpm

SCF量：超臨界流体注入量、単位 wt% (対全樹脂量)

樹脂圧a,b：樹脂圧力a (超臨界流体注入部) b (ギヤポンプ前)

単位 MPa

消費電力：押出機モーターの消費電力、単位 kWh

FE個数：フィルムのフィッシュアイ個数、単位 個/250cm²

【0032】<結果の評価>実施例1、2と比較例1を、及び実施例3、4と比較例2を、それぞれ比べると、いずれの場合も実施例の方が、押出機モーターの消費電力が少なくかつフィッシュアイの個数が減少していることが判る。特に超臨界流体の添加量を全樹脂成分に対して6重量%とした実施例2及び4で効果が大きい。

【0033】

【発明の効果】本発明方法を用いることにより、ポリプロピレン系樹脂と、プロピレンと他のα-オレフィンとを共重合してなる熱可塑性エラストマーとからなる、フィッシュアイの少ない、成形時に良好な製品外観を与えることができるポリプロピレン系樹脂組成物を、より低いエネルギーコストで製造することが可能となつた。

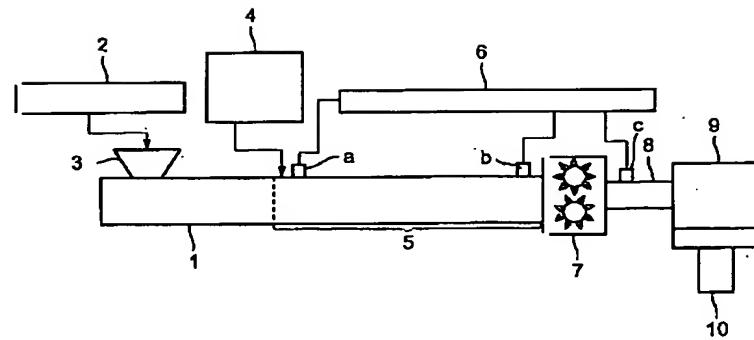
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法の実施例に用いた装置構成を示す図面

【符号の説明】

- 1 二軸押出機
- 2 原料樹脂・エラストマー供給装置
- 3 ホッパー
- 4 超臨界流体発生装置
- 5 超臨界混練部
- 6 樹脂圧力センサー (a注入部センサー bギヤポンプ前センサー cダイ部センサー)
- 7 ギヤポンプ (歯車式ポンプ)
- 8 ダイ連結管
- 9 ダイ連結ブロック
- 10 スリットダイ

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7

B 2 9 K 23:00

識別記号

F I

(参考)

B 2 9 K 23:00

Fターム(参考) 4F070 AA15 AA16 AB09 AB11 AB16
FA04 FA17 FB10 FC06
4F201 AA11 AA11E AA45 AM30
AM32 BA01 BC01 BC13 BC15
BK13 BK26 BK75 BN36 BN37
BQ50 BQ57
4J002 BB11W BB12W BB14X BB15X
GT00